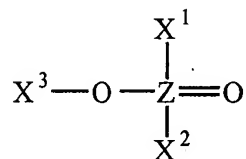


Claim:

A 2-stage process for producing high-molecular polyesters by (1) ester-exchange reaction of a mixture containing a dialkyl ester of an aromatic dicarboxylic acid and a divalent alcohol and (2) the subsequent polycondensation reaction of the formed bis(divalent alcohol) ester of the aromatic dicarboxylic acid, wherein the 2-stage reactions are carried out in the presence of a catalyst consisting of a mixture of a weakly acidic anion-containing metal salt including an oxide thereof and a compound represented by the formula:



wherein  $\text{X}^1$  is  $-\text{R}$  or  $-\text{OR}$ ,  $\text{X}^2$  is  $\text{R}$ ,  $\text{X}^3$  is  $\text{H}$  or  $\text{R}$ , and  $\text{R}$  is a monovalent hydrocarbon group or a substituted derivative of the hydrocarbon group, and  $\text{Z}$  is an element in the group V8 having a larger atomic number than 7.

# 優先権主張

国名 英 国  
出願日 1970年4月22日

② 特願昭 46-25770 ① 特開昭 46-5395

④ 公開昭 46.(1971) 1129

審査請求 無

⑩ 日本国特許庁

## ⑬ 公開特許公報



特許庁長官 佐々木 学 殿  
昭和 46 年 4 月 22 日

1. 発明の名称

ポリエステル類の製造法

2. 発明者

住 所 英属ヨークシャー州ハログート、バーン  
ブリッジ、スプリング・レイン 43番、  
"ベックフィールド"  
氏 名 シエームス・フンガス・ウィルソン・レイ  
住 所 英属チエシャー州ターボーレイ、  
チャートル・ドライブ 40番  
氏 名 ビーター・フレデリック・ジャクソン

3. 特許出願人

住 所 英国ロンドン市エス・ダブリュー 1区、  
ミルバンク、イムペリアル・ケミカル・ハウス  
(番地なし)  
名称(961) イムペリアル・ケミカル・インダストリス・  
リミテッド  
代表者 エイ・エイ・ミース  
国 籍 英 国

4. 代理人

住 所 東京都千代田区大手町二丁目2番1号 新大手町ビル206号室  
電話 東京(270)6641番(大代表)  
氏 名 (2770) 井原士 堀 浪 基 三 (外2名)

6 025770

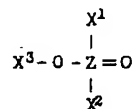
明 細 書

1. [発明の名称]

ポリエステル類の製造法

2. [特許請求の範囲]

(1)芳香族ジカルボン酸のジアルキルエステルと  
2価アルコールを含む混合物のエステル交換反  
応および(2)生成した該芳香族ジカルボン酸のビス  
(2価アルコール)エステルのその後に続く重縮  
合反応による2段法であつて、該2段反応はいず  
れも酸化物を含めて封鎖性アニオンを含有する金  
属塩と式



(式中、 $X^1$ は-Rまたは-OR、 $X^2$ はR、 $X^3$ はH  
またはRであり、Rは1価の炭化水素基または環炭

庁内整理番号

⑤ 日本分類

6437 45  
6417 43  
6417 43

26 D6  
16 C61  
16 C613

化水素基の置換誘導体であつて、Zは7より大き  
な原子番号をもつ第V、B族の元素である)の化合  
物との混合物からなる触媒系の存在下で行われる、  
高分子ポリエステル類の2段製造方法。

3. [発明の詳細を説明]

本発明は芳香族ジカルボン酸および2価アル  
コール類の高分子ポリエステル類の製造に関する  
ものである。

芳香族ジカルボン酸および2価アルコール類  
の高分子ポリエステル類は、物理的および化学的  
性質の望ましい組合せをもつたフィルム類、繊維  
類および成形品類に変えることができる有用な熱  
可塑性材料であることが知られている。そのよう  
なポリエステル類の例としては、例えば、テレフ  
タル酸または1,2-ジ(p-カルボキシフェノキ

シ)エタンおよびエチレングリコールまたはブタン-1,4-ジオールまたは1,4-ジヒドロキシベンゼンから製造されるポリエステル類がある。これらのポリエステル類の製造のために多数の方法が知られたが、しかし一般にこれらの方法は、芳香族ジカルボン酸のビス(2価アルコール)エステルの生成およびこの中間物の高分子ポリエステルへの重縮合を経て進行し、その間減圧下溶融状態で加熱することにより2価アルコールの損失をともなう。該ビスエステルは通常芳香族ジカルボン酸のジアルキルエステルと2価アルコールとの反応(一般にエステル交換反応とよばれる)により生成される。

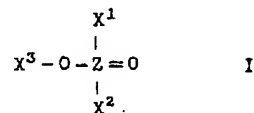
該エステル交換方法および重縮合による高分子ポリエステルへの該交換の両方とも、一般に金属

(3)

のビス(2価アルコール)エステルからなることが好ましい。

本発明によれば、(1)芳香族ジカルボン酸のジアルキルエステルと2価アルコールとを含む混合物のエステル交換および(2)生成した該芳香族ジカルボン酸の該ビス(2価アルコール)エステルのその後続く重縮合による高分子ポリエステル類製造の2段法において、該2段反応は両方とも、酸化物を含めて弱酸性アニオンを含有する金属塩と

式 I



(式I中、 $X^1$ は $-R$ または $-OR$ 、 $X^2$ は $R$ で $X^3$ は $H$ または $R$ であり、 $R$ は1価の炭化水素基または炭化水素基の置換誘導体である)の化合物との

(5)

類またはそれらの誘導体である触媒の使用により促進することができる。大抵のありきたりの方法では、エステル交換と重縮合に対し異った触媒が使用されている。本発明者らは本発明に従って、初めの該エステル交換反応に対しておよびその後続く該重縮合に対して単一の触媒を使用する方法を提供する。

通常、該重縮合可能な材料は、実質上専ら1種またはそれ以上の芳香族ジカルボン酸類のビス(2価アルコール)エステル類からなることが好ましい。しかしながら少量の他の重縮合可能な材料の存在は、所望ならば、例えば染色性を改善するために、許容されるであろう。通常、該重縮合可能な混合物の少なくとも85モル%、好ましくは少なくとも95モル%は芳香族ジカルボン酸

(4)

混合物からなる触媒系の存在下で行なわれる。

$R$ の好ましい例は、アルキルがシクロアルキルを含む場合のアルキル、アルカール基である。好ましくは $R$ は、例えばメチル、エチル、プロピル異性体、ブチル異性体、ヘキシル、シクロヘキシル、オクチルおよびベンジルにおけるように1~8個の炭素原子をもつ。しかしながら、 $R$ は8個以下の炭素原子を含むことが好ましい一方、 $R$ に例えばデシル、ドデシルおよびナフチルにおけるように8個より多い炭素原子が存在することが許されないわけではない。 $R$ における水素原子の1個またはそれ以上が、所望ならば、他の1個の置換原子または基、例えばヘリド、 $-NR'R''$ 、 $-NO_2$ 、 $-COOR'$ 、 $-COOR'$ 、 $-COR'$ 、 $-OR'$ 、 $-SO_2OR'$ または $-OSO_2R'$ (この場合 $R'$ および

(6)

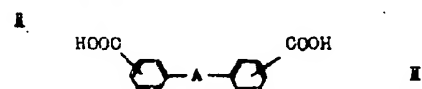
R'のかわりには水素または、例えば1〜6個の炭素原子をもつ1価の炭化水素基である)によつて置換されていてもよい。もし該触媒が該重合可能な混合物と反応することを避けなければならぬならば、該置換の置換された基(たとえあつても)にはツエレンビチノフ水素がないことが好ましい。Zは7より大きな原子番号をもつ第V B族元素である。好ましくはZは銅または、程度は劣るが、砒素であるが、しかし第V B族の銅または砒素よりも重い元素の使用も許されないわけではない。

非常に適当な誘化化合物類は、該置換のアルキル基(同一または異つていてもよい)が1〜6個、好ましくは1または2個の炭素原子を含むジアルキルアルキル誘酸エステル類である。ジメチルメ

(7)

本発明に従つて、これらの触媒を、主としてまたは完全に芳香族ジカルボン酸類のビス(2価アルコール)エステル類からなる重合可能な混合物の高分子ポリマーの製造を促進するために使用することができる。

本発明は特にポリエステル類の製造に応用することができ、その場合該ジカルボン酸は少なくとも80モル％テレフタル酸であるが他の芳香族ジカルボン酸類もまた使用することができる。他の芳香族ジカルボン酸類の例は、イソフタル酸および例えば式



(式II中、Aは直接置換または反応条件下では不活性である2価の原子もしくは基である)によつて置わされる二族ジカルボン酸類を含む。

(9)

アル誘酸エステルが特に好ましい。

該金属塩類における好ましい金属類は、亜鉛( $Zn^{2+}$ )、マンガン( $Mn^{2+}$ および $Mn^{3+}$ )、ランタン( $La^{3+}$ )、カルシウム( $Ca^{2+}$ )、カドミウム( $Cd^{2+}$ )およびアルミニウム( $Al^{3+}$ )である。

好ましい塩類は、有機酸類またはアセチルアセトンのようなエノール化できるβ-ジケトン類のアニオン類を含む。酢酸亜鉛のような重鎖の脂肪族酸塩類が特に好ましい。

本発明者らは特に、酢酸亜鉛とジメチルメチル誘酸塩との組合せは、該触媒の各成分が原料である芳香族ジカルボン酸のジアルキルエステルの0.05重量多より少ない濃度で、該反応に該触媒作用をおよびすことができ、濃度が高くかつ負電度の低いポリエステル類を与えることを見出した。

(8)

使用できる2価アルコール類の例としては、α,ω-ポリメチレングリコール類、特に構造式  $HO(CH_2)_xOH$  (式中、xは2〜10)をもつポリアルコール類、分枝脂肪族ジオール類例えば3,5-トリメチルヘキサン-1,6-ジオールおよびネオペンチルグリコール、ならびに脂環式ジオール類例えば1,4-ジ(ヒドロキシメチル)シクロヘキサンおよび2,2,4,4-テトラメチルシクロブタン-1,3-ジオールがある。エチレングリコールおよびブタンジオールが好ましく、特に前者が好ましい。

使用される触媒の量は、テレフタル酸ジメチルエステルの重量(または、もし他の置換が用いられるならば、その当量)に対する金属塩の重量多に基づき計算すると、0.0001〜1%の範囲内、

10

好ましくは0.005~0.2%である。添加される第Ⅴ族化合物の量は好ましくは該金属塩とのモル比で1:1~2:1である。

該触媒をこれらの濃度で使用すると迅速な反応を達成することができる。さらに、本発明の多数の触媒を使用した場合の熔融ポリエステル類の透明度は、例えば酢酸金属塩類のみおよび金属化合物類に基づいたありさまの触媒系を使用する多数の方法から得られた高分子量ポリエステル類の透明度よりも良好であることが観察された。所望ならばさらに大量の該触媒を使用できるが、得られる反応速度における何らかのそれ以上の利益は該ポリエステル生成品における着色により相殺されるかもしれない。

ありさまの反応条件を、該ビスグリコールエ

12

#### 実施例 1.

重合装置は、真空切換口、窒素注入口、かくはん機、反応材料を仕込むための設備および揮発性副生成物を除去するための設備をもつた金属製重合容器からなつたものである。

該容器に窒素ガスを流入して真空のすべての空気を除去し、ついで窒素ガスのふん囲気のもと100部のテレフタル酸ジメチル、71部のエタレングリコール、0.015部の酢酸二水塩および0.017部のジメチルメチル燐酸エステルを仕込んだ。該混合物を200℃に加熱し、該メタノールの蒸気が止るまで同温度に保持した。所要時間はほぼ1時間20分であつた。ついで0.5部の二酸化チタンを添加し、温度を280℃に昇温した。それから該容器内の圧力を30分間以上を要して

13

ステルまたはオリゴマーの製造および該ビスグリコールエステルまたはオリゴマーのその後続く重合のために用いてもよく、また複数の他の付加物を、例えばつや消し、安定化、顔料着色および/または該高分子量ポリエステル生成品をさらに変性するために、該複数の反応の前、中または後で含ませてもよい。

本発明をつぎの実施例によりさらに具体的に説明するが、実施例中「部」はすべて「重量部」を表わす。

輝度(L)および黄変(Y)は、ザ・マニユファクチャラーズ・エンジニアリング・アンド・エクスプレメント・コーポレーションにより製作された微分測色計「カラーマスター (Colormaster)」を用いて決定した。

14

0.5 mm Hgの絶対圧力に減圧し、加熱を280℃で1時間続けた。白色の重合反応生成物は、80%のポリマーを100 mlのオークロロフェノールに溶した溶液につき25℃で測定された結果によると1.626の相対粘度をもつていた。輝度=806。黄変度=17。

#### 実施例 2.

実施例1の方法を繰り返したが、しかし酢酸亜鉛を0.037部の酢酸マンガ四水塩に代えたジメチルメチル燐酸エステルの使用量を0.038部に増加した。0.5 mm Hg 絶対圧力のもと280℃での加熱を1時間15分間行なつた。白色の重合反応生成物は、80%のポリマーを100 mlのオークロロフェノールに溶した溶液につき25℃で測定された結果によると1.665の相対粘度を

15

もつていた。粘度=80.3。黄変度=20。

### 実施例 3

実施例1の方法を繰り返したが、しかし酢酸亜鉛の量を0.028部に増加したジメチルメチル磷酸エステルを0.019部のジエチルエチル磷酸エステルに代えた。0.5mm Hg 絶対圧力のもと280℃での加熱を49分間行なつた。白色の重合反応生成物は、80%のポリマーを100mlの0-タクロフェノールに溶した溶液につき25℃で測定された結果によると1.665の相対粘度をもつていた。粘度=80.3。黄変度=20。

### 実施例 4-22

本発明による種々の触媒を試験するため、つぎの複数の方法を用いた。

エステル交換は有効な蒸留塔を具えたガラス容

器内で行つた。テレフタル酸ジメチルおよびエチレングリコールを塩素のふん囲気のもとで該容器に該触媒とともに480:582:0.01-0.4部の比率で仕込んだ。該混合物を200℃に加熱し、該メタノールの蒸留が止るまで同温度に保持した。所要時間はほぼ2時間であつた。

2つの一般重合方法を用いた。方法Aにおいては、反応物の液面以下に浸せしした蒸気注入口を具え、該蒸気注入によりかくはんを行なうガラス製重合容器を用いた。真空切換口および耐酸性材料のための緩衝装置の設備もあつた。

方法Bにおいては、二重らせん金属かくはん機を具えたステンレススチール製オートクレーブを用いた。該ビス(エチレングリコール)エステルを該重合容器に仕込んだ。

A, B両方法において、2.4部の二酸化チタンを、ついでもしつや潤しポリマーが所望ならば、この段階で加えた。それから温度を280℃に昇温した。該容器内の圧力をついて30分間以上を要して0.5mm Hg 絶対圧力に減圧し、また加熱を該ガラス容器では285℃で3時間または該ステンレス容器では1 $\frac{1}{2}$ 時間続けた。該重合反応生成物をチルキヤストローラーの上へ押し出し、該固有粘度(I.V.)ならびに $\eta_{sp}/c$ 値(二酸化チタンを加えなかつた場合)を測定した。

固有粘度は、0-タクロフェノールに溶した1%溶液にて25℃で測定された相対粘度から決定した。

符号: Me=メチル, Et=エチル, iPr=イソプロピル, Ph=フェニル, Ac=アセート, Aco=アセ

チルアセトネート。

### 実施例 4-9

1組のポリマー試料を方法Aにより0.015重量% (テレフタル酸ジメチルに基づく)の触媒濃度の二水塩と、種々の誘化化合物で製造した。結果を表にまとめる。

実施例 No.	誘 化 合 物	触媒1モル当 り誘のモル数	IV	L	Y
4	Me(Ph)P(O)OMe	2	0.48	85	9
5	Me(Ph)P(O)OMe	1	0.46	86	5
6	Me(Ph)P(O)OH	2	0.55	80	12
7	Me(Ph)P(O)OH	1	0.55	78	14
8	Me <sub>2</sub> P(O)OH	2	0.55	78	15
9	Me <sub>2</sub> P(O)OH	1	0.57	84	8

### 実施例 10-14

1組のポリマー試料を方法Aを用い0.025重量%

(テレフタル酸ジメチルに基づく)の酢酸マンガ  
ンと、種々の磷化合物で製造した。結果を次表に  
まとめる。

実施例 No.	磷化合物	マンガン1モル 当り磷のモル 数	IV	L	Y
10	$(EtO)_2P(O)Me$	2	0.56	89	12
11	$(iPrO)_2P(O)Me$	1	0.48	81	21
12	$Me_2(PPh)P(O)OMe$	2	0.45	84	6
13	$Me_2(PPh)P(O)OMe$	1	0.56	86	12
14	$Me_2P(O)OH$	1	0.55	86	13

#### 実施例 14-19.

1組のポリマーを方法Bを用い0.015重量  
多(テレフタル酸ジメチルに基づく)の酢酸亜鉛  
二水塩と、種々の磷化合物で製造した。結果を次  
表にまとめる。

実施例 No.	磷化合物	金属化合物	DMTC に基づく金 属塩の 重量多	金属1モ ル当り磷 化合物の モル数	E.I. (エステル 交換) 時間(分)	IV
20	$Me_2P(O)OH$	$Al(Ac)_3$	0.036	3	1080	0.72
21	$(EtO)_2P(O)Et$	$Li(Ac)_3$	0.022	3	120	0.73
22	"	$Ca(Ac)_2 \cdot 2H_2O$	0.023	2	150	0.80

#### 実施例 23

ポリマーを方法Bを用い0.015重量多(テレ  
フタル酸ジメチルに基づく)の酢酸亜鉛二水塩で、  
亜鉛塩1モル当り2モルの酢酸ジメチルで製造し  
た。0.72の固有粘度をもつ白色ポリマーを得た。

特許出願人 イムペリアル・ケミカル・インダストリス・  
リミテッド

代理人 弁理士 島 根 善 三  
代理人 弁理士 池 永 光 孝  
代理人 弁理士 宮 崎 賢 次

特開 昭46-5395 (B)

実施例 No.	磷化合物	亜鉛1モル当り 磷のモル数	IV	色
15	$Me_2P(O)OH$	1	0.79	白
16	$Ph_2P(O)OH$	2	0.76	"
17	$(EtO)_2P(O)Et$	2	0.76	"
18	$(EtO)_2P(O)CH_2Ph$	2	0.70	"
19	$Me_2P(O)OMe$	2*	0.62	"

\* 0.0055多酸化亜鉛により代えられた酢酸  
亜鉛

#### 実施例 20-22

1組のポリマーを方法Bを用い種々の量の金  
属触媒と、種々の磷化合物で製造した。エステル  
交換を完了するに要する時間は、しかしながら、  
変化した、そして該時間を下表に示す。すべての  
場合、0.5多の二酸化チタンをつや消し剤として  
加えた。

#### 4. 代理人

住 所 東京都千代田区大手町二丁目2番1号 新大手町ビル206号室  
氏 名 (6365) 弁理士 池 永 光 孝  
住 所 問 所  
氏 名 (6804) 弁理士 宮 崎 賢 次

#### 5. 添付書類の目録

- (1) 委任状及訳文 各1通
- (2) 優先権証明書及訳文 各1通(追って補充)
- (3) 明 細 書 1通

手続補正書

昭和46年7月22日

特許庁長官 井土武久 殿

1. 事件の表示

昭和46年特許第15776号

2. 発明の名称

ポリエステル類の製造法

3. 補正をする者

事件との関係 出願人

住所

(有限)イムベリアル・ケミカル・インダストリーズ・リミテッド

4. 代理人

住所 東京都千代田区大手町二丁目2番1号  
新大手町ビル206号室

氏名(マフプロ) 弁理士 湯浅恭三

5. 補正の対象

明細書の(発明の詳細な説明)欄



6. 補正の内容

別紙の通り

特開 昭46-5395 の

6. 補正の内容

明細書中下記の箇所を補正する

頁	行	原文	訂正文
8	11	誘導塩	炭酸エステル
12	2	付加物	添加物
13	9	酢酸二水塩	酢酸二水和物
14	9	四水塩	四水和物
17	8	炭酸有	炭酸
18	5	二水塩	二水和物
19	下から2	二水塩	二水和物
21	下から8	二水塩	二水和物

以上

英 国 特 許 局

ロンドン市サウザンプトン・  
ビルディングス 25番

1907年の特許及び意匠法第62条第3項の規定に基づき商務省により会計検査院長官に代つて証明書に署名し、それを発行することを認められた事務官として下記署名の私は、添付書類は1970年4月22日イムベリアル・ケミカル・インダストリーズ・リミテッドによりなされた1970年第19286号の特許出願と共に提出された仮明細書の真の写しであることをここに証明します。

1971年6月10日確証す。

シー・エルナー (署名)